	by for the Elected Office (EO/US)	ĺ
PA	NT COOPERATION TREATY	
Ν,		1

	rom the INTERNATIONAL BUREAU			
PCT	То:			
NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422)	COGNIS DEUTSCHLAND GMBH CUT IP Postfach 13 01 64 D-40551 Düsseldorf ALLEMAGNE			
Date of mailing (day/month/year) 01 August 2000 (01.08.00)				
Applicant's or agent's file reference H 3540 PCT	IMPORTANT NOTIFICATION			
International application No. PCT/EP99/08289	International filing date (day/month/year) 30 October 1999 (30.10.99)			
The following indications appeared on record concerning: X the applicant X the inventor	the agent the common representative			
Name and Address KÖSTER, Rita Taubenstrasse 7	State of Nationality State of Residence DE DE Telephone No.			
D-40479 Düsseldorf Germany	Facsimile No.			
	Teleprinter No.			
The International Bureau hereby notifies the applicant that the the person the name X the add	ress the nationality the residence			
Name and Address KÖSTER, Rita	State of Nationality State of Residence DE DE			
Aachener Str. 55 D-40223 Düsseldorf Germany	Telephone No.			
	Facsimile No.			
	Teleprinter No.			
3. Further observations, if necessary:				
4. A copy of this notification has been sent to:				
X the receiving Office	the designated Offices concerned			
the International Searching Authority The International Preliminary Examining Authority	X the elected Offices concerned other:			
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer C. Cupello			
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38			



PA NT COOPERATION TREATY

To:

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Assistant Commissioner for Patents

United States Patent and Trademark Office

Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)
27 June 2000 (27.06.00)

International application No.
PCT/EP99/08289

International filing date (day/month/year)
30 October 1999 (30.10.99)

Applicant

KÖSTER, Rita et al

1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	19 May 2000 (19.05.00)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
l <u>_</u>	
2.	The election X was was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).
	•

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland **Authorized officer**

Olivia RANAIVOJAONA

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38





PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H 3540 PCT	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of Internation Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416		
International application No. PCT/EP99/08289	International filing date (d 30 October 1999)			
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 17/00				
Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH				
Authority and is transmitted to the a	pplicant according to Article	: 36.	International Preliminary Examining	
2. This REPORT consists of a total of This report is also accompar been amended and are the backsee Rule 70.16 and Section	nied by ANNEXES, i.e., she asis for this report and/or she	ets of the descrip	tion, claims and/or drawings which have ectifications made before this Authority	
These annexes consist of a to	otal of sheet	s.		
3. This report contains indications relat	ing to the following items:			
I Basis of the report				
II Priority				
III Non-establishment	of opinion with regard to no	velty, inventive	step and industrial applicability	
IV Lack of unity of in	vention			
V Reasoned statemen citations and explain	at under Article 35(2) with renations supporting such state	ement	inventive step or industrial applicability;	
VI Certain documents	cited			
VII Certain defects in t	he international application			
VIII Certain observation	ns on the international applic	ation		
Date of submission of the demand	Date	of completion o	f this report	
19 May 2000 (19.05.0	00)	07 Fe	bruary 2001 (07.02.2001)	
Name and mailing address of the IPEA/EP	Aut	norized officer		
Facsimile No.	Tele	phone No.		



International application No.

PCT/EP99/08289

I. Basis of the report						
1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):						
the international	l application as origin	nally filed.				
the description,	pages 1-	13, as originally filed,				
	pages	, filed with the demand,				
	pages	, filed with the letter of,				
	pages	, filed with the letter of				
the claims,	Nos1-	13, as originally filed,				
_	Nos	, as amended under Article 19,				
	Nos.	, , filed with the demand,				
	Nos.	, filed with the letter of,				
	Nos.	, filed with the letter of				
the drawings,	sheets/fig	, as originally filed,				
	sheets/fig	, filed with the demand,				
	sheets/fig	, filed with the letter of,				
	sheets/fig	, filed with the letter of				
2. The amendments have result	ed in the cancellation	of:				
the description,	pages					
the claims,	Nos					
the drawings,						
This report has been entrogo beyond the discless. 4. Additional observations, if no	osure as filed, as indi	e of) the amendments had not been made, since they have been considered cated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).				
		es, man m				
		1				

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/08289

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims	3-12	YES
	Claims	1, 2, 13	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	3-12	NO
. Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Novelty (PCT Article 33(2))

US-A-3 539 518 (D1) describes low foam surfactants of the following type: R_1 -O-(CH₂-CH₂-O-)_n-CO-R₂, in which

 $R_1 = C_4 - C_{20} \text{ n-alkyl group}$

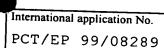
 $R_2 = C_1 - C_5 \text{ n-alkyl group}$

n = 5-25 (column 2, lines 23-36).

These surfactants are useful in applications in which excessive foam is undesirable (column 1, lines 32-35). Clear rinsing agents for dishwashers, in particular, are mentioned in this respect (column 1, lines 42-46), and may be produced with precisely the above-mentioned low foam surfactants, whilst the otherwise common non-ionic surfactants are considered unsuitable for use in clear rinsing agents because of their excessive foaming power. In addition, the influence of the length of the alkyl chain of radicals R_1 and R_2 and of the alkoxylation degree on water solubility, biological degradability and foaming is exactly explained (column 3, lines 21-51).

The teaching of D1 therefore deprives Claims 1 and

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT



13 of novelty (PCT Article 33(2)).

2. Inventive step (PCT Article 33(3))

According to the explanations on page 1, last paragraph, of the present application, commercially available clear rinsing agents represent mixtures of non-ionic surfactants, solubilisers (e.g. cumolsulfonate), organic acids (e.g. citric acid) and solvents (e.g. ethanol), water and, if required, preservatives and fragrances. A similar general description of a clear rinsing agent composition is also found in **EP-A-O 217 732** (D2; Annex 1: page 1, lines 7-12), for example.

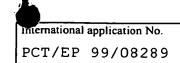
Proceeding from this general prior art, the present invention can be considered to address the problem of providing alternative clear rinsing agents which are ecologically and toxicologically sound and have the same properties in use as commercially available clear rinsing agents (page 3, paragraph 2).

The solution to the above-mentioned problem consists in selecting a particular non-ionic surfactant, namely alkoxylated carboxylic acid ester. However, such a selection of a component could be considered inventive only if the selected surfactant led to unexpected effects or properties in comparison with the other non-ionic surfactants. The application fails to indicate any such effects or properties.

The rough evaluation of the clear rinsing effect (better than standard) in the examples is not very convincing. Moreover, the slightly different effect could also be attributed to the different quantities of solubiliser.

Form PCT/IPEA/409 (Box V) (January 1994)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT



In addition, D1 and **JP-A-05 202 382** (D2) already described the alkoxylated carboxylic acid esters as biologically degradable, low foam surfactants (see the abstract of D3; and column 1, lines 32-35 of D1) suitable for clear rinsing agents (D1: column 1, lines 42-46).

Consequently, it would have been obvious for a person skilled in the art to use this class of surfactants in clear rinsing agents.

Dependent Claims 2-12 do not appear to contain any further features which, in combination with the features of any claim to which they refer, could make a decisive contribution to novelty or inventive step. Some of their features are already known from the prior art (compare, for example, Claim 2 with Example 1 of D1).

As for the subject matter of the remaining claims, it is straightforward to a person skilled in the art, on the basis of familiar considerations, especially since the advantages achieved thereby are easily foreseeable and the present application does not demonstrate any surprising advantages or unexpected effects that could be attributed to these features.

The examples thus do not clearly show whether the combined use of various other non-ionic surfactants and of the alkoxylated carboxylic acid esters (as per Claims 5-11) leads to synergistic and unexpected results which could substantiate an inventive step.

VERTRAG ÜBER DE INTERNATIONALE ZUSAN ENARBEIT AUF DEM

REC'D 0 9 FEB 2001

PCT

WIPO

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeich	en de	s Anmelders oder Anwalts	<u> </u>				
H 3540 PCT		WEITERES VOR	SEHEN		ung über die Übersendung des internationalen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)		
Internationales Aktenzeichen			Internationales Anmeld	edatum(Tag/l	Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)	
PCT/EP99/08289			30/10/1999			09/11/1998	
	Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D17/00						
Anmelder	_						
COGNIS	DE	JTSCHLAND GMBH et	al.				
		rnationale vorläufige Prüf rstellt und wird dem Anme				nalen vorläufigen Prüfung beauftragten	
2. Diese	r BE	RICHT umfaßt insgesamt	6 Blätter einschließlic	ch dieses De	eckblatts.		
u	nd/o	der Zeichnungen, die geä	ndert wurden und dies	em Bericht	zugrunde li	ter mit Beschreibungen, Ansprüchen egen, und/oder Blätter mit vor dieser 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).	
Diese	Anla	gen umfassen insgesam	t Blätter.				
3. Diese	r Ber	icht enthält Angaben zu fo	olgenden Punkten:				
1	\boxtimes	Grundlage des Berichts					
II		Priorität					
111		Keine Erstellung eines (Gutachtens über Neuh	eit, erfinderi	ische Tätigi	keit und gewerbliche Anwendbarkeit	
IV		Mangelnde Einheitlichke					
V	☒	Begründete Feststellung gewerblichen Anwendba	g nach Artikel 35(2) hir arkeit; Unterlagen und	nsichtlich de Erklärunge	er Neuheit, o n zur Stützi	der erfinderischen Tätigkeit und der ung dieser Feststellung	
VI		Bestimmte angeführte U	Interlagen				
VII		Bestimmte Mängel der i	nternationalen Anmelo	lung			
VIII	VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung						
Datum der Einreichung des Antrags			Datum der Fertigstellung dieses Berichts				
19/05/200	19/05/2000			07.02.2001	ı		
		schrift der mit der internation	alen vorläufigen	Bevollmäch	ntigter Bedier	nsteter piscotts Million	
Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465			Miller, B	9 89 2399 85	AD		
				1 GI. INI. T48	, 00 2033 00		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08289

 Grundlage des B 	eric	hts
-------------------------------------	------	-----

1	An nic	Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.)</i> : Beschreibung, Seiten:				
	1-1	13	ursprüngliche Fassung			
	Pa	tentansprüche, Nr	. .			
	1-1	13	ursprüngliche Fassung			
2.	die	internationale Anm	he: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der eldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern chts anderes angegeben ist.			
		e Bestandteile stand gereicht; dabei han	en der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache delt es sich um			
		die Sprache der Ü Regel 23.1(b)).	bersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nac			
		die Veröffentlichur	ngssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).			
		die Sprache der Ü ist (nach Regel 55	bersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worder .2 und/oder 55.3).			
3.	Hin inte	sichtlich der in der i ernationale vorläufig	nternationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die e Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:			
		in der internationa	len Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.			
		zusammen mit dei	r internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.			
		•	achträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.			
			achträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.			
		Die Erklärung, daß	das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den alt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.			
			B die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen entsprechen, wurde vorgelegt.			
4.	Auf	grund der Änderung	gen sind folgende Unterlagen fortgefallen:			
		Beschreibung,	Seiten:			
		Ansprüche,	Nr.:			
		Zeichnungen,	Blatt:			

INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08289

5.	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den
	angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich
	eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 3-12

Nein: Ansprüche 1,2,13

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 3-12

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-13

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt





Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Neuheit (Artikel 33(2) PCT) 1.

US-A-3 539 518 (D1) beschreibt schwachschäumende Tenside des folgenden Typs:

 $R_1-O-(CH_2-CH_2-O-)_0-CO-R_2$ mit

 $R_1 = C_4 - C_{20} \text{ n-Alkylgruppe}$

 $R_2 = C_1 - C_5$ n-Alkylgruppe

n = 5-25 (Spalte 2, Zeilen 23-36)

Diese Tenside finden in Anwendungen Einsatz, bei denen eine exzessive Schaumbildung unerwünscht ist (Spalte 1, Zeilen 32-35). Insbesondere werden in diesem Zusammenhang Klarspüler für Geschirrspülmaschinen (Spalte 1, Zeilen 42-46) genannt, in denen eben genau die oben erwähnten schwachschäumenden Tenside konfektioniert werden können, während die sonst üblichen nichtionischen Tenside aufgrund ihres zu hohen Schaumvermögens als ungeeignet für die Anwendung in Klarspülern beschrieben werden. Zudem wird der Einfluß der Alkylkettenlänge der Reste R, und R, sowie des Alkoxylierungsgrades auf die Wasserlöslichkeit, die biologische Abbaubarkeit und die Schaumbildung genau dargelegt (Spalte 3, Zeilen 21-51).

Die Lehre von D1 führt damit zu mangelnder Neuheit der Ansprüche 1 und 13 (Artikel 33(2) PCT).

2. Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

Gemäß den Ausführungen auf Seite 1, letzter Absatz der vorliegenden Anmeldung stellen marktübliche Klarspülmittel Gemische aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z. B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z. B. Ethanol), Wasser sowie ggf. Konservierungsmittel und Duftstoffe dar. Eine ähnliche allgemeine Beschreibung einer Klarspülerzusammensetzung findet sich z.B. auch in EP-A-0 217 732 (D2, Annex 1: Seite 1, Zeilen 7-12).



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT



Ausgehend von diesem allgemeinen Stand der Technik, kann die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe darin gesehen werden, alternative ökologisch und toxikologisch einwandfreie Klarspüler bereitzustellen, die bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften mindestens gleiche Resultate liefern wie marktgängige Klarspüler (Seite 3, 2. Absatz).

Die Lösung obigen Problems besteht darin, ein bestimmtes nichtionisches Tensid, nämlich alkoxylierte Carbonsäureester, auszuwählen. Eine derartige Auswahl einer Komponente kann aber nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn das ausgewählte Tensid zu unerwarteten Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber den übrigen nichtionischen Tensiden führt. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben.

Die nur grobe Bewertung des Klarspüleffekts (besser als Standard) der Beispiele ist dabei nicht sehr aussagekräftig. Außerdem könnte der geringfügige Unterschied auch auf die unterschiedlichen Mengen an Lösungsvermittler zurückzuführen sein.

Zudem werden in D1 und JP-A-05 202 382 (D3) die alkoxylierten Carbonsäureester bereits als biologisch abbaubare, schwachschäumende Tenside beschrieben (siehe D3: Zusammenfassung, D1: Spalte 1, Zeilen 32-35), die sich für Klarspüler eignen (D1: Spalte 1, Zeilen 42-46).

Für den Fachmann wäre es daher ohnehin naheliegend, diese Tensidklasse in Klarspülern zu verwenden.

Die abhängigen Ansprüche 2-12 scheinen keine weiteren Merkmale zu enthalten, die 3. in Kombination mit Ansprüchen auf die sie sich beziehen, einen entscheidenden Beitrag zur Neuheit oder erfinderischen Tätigkeit leisten könnten. Zum einen sind die aufgeführten Merkmale bereits aus dem Stand der Technik bekannt, vergleiche z.B. Anspruch 2 und D1: Beispiel 1.

Der Gegenstand der übrigen Ansprüche dagegen liegt im Rahmen dessen, was ein Fachmann aufgrund der ihm geläufigen Überlegungen zu tun pflegt, zumal die damit erreichten Vorteile ohne weiteres im voraus zu übersehen sind und keine überraschenden Vorteile oder unerwarteten Effekte in der vorliegenden Anmeldung belegt sind, die sich auf diese Merkmale zurückführen ließen.





So wird z.B. aus den Beispielen nicht deutlich, daß ein kombinierter Einsatz verschiedener weiterer nichtionischer Tenside mit den alkoxylierten Carbonsäureestern (gemäß den Ansprüchen 5-11) zu synergistischen und unerwarteten Ergebnissen führt, die eine erfinderische Tätigkeit rechtfertigen könnten.



PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regein 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES	Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, sowelt				
H 3540 PCT	VORGEHEN	zutreffend, nachstehender Punkt 5				
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Frühe (Tag/Monat/Jahr)		rühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)			
PCT/EP 99/08289	30/10/1	999	09/11/1998			
Anmelder	L					
COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et	al.	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int			It und wird dem Anmelder gemäß			
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	Bt Inscessamt 3	Blätter.				
			terlagen zum Stand der Technik bel.			
1. Grundlage des Berichts		<u> </u>				
A. Hinsichtlich der Sprache ist die inter durchgeführt worden, in der sie eing	nationale Recherche au ereicht wurde, sofern un	f der Grundlage der internati ter diesem Punkt nichts and	onalen Anmeldung in der Sprache eres angegeben ist.			
Die internationale Recherche Anmeldung (Regel 23.1 b)) o		iner bei der Behörde eingen	elchten Übersetzung der Internationalen			
b. Hinsichtlich der in der internationaler Recherche auf der Grundlage des S	n Anmeldung offenbarter	n Nucleotid- und/oder Ami	inosāuresequenz ist die internationale			
in der internationalen Anmel		•				
zusammen mit der internation	nalen Anmeldung in con	nputerlesbarer Form eingere	licht worden ist.			
bel der Behörde nachträglich	ı in schriftlicher Form elm	igereicht worden ist.				
bei der Behörde nachträgilch	n in computerlesbarer Fo	rm eingereicht worden ist.				
Die Eridärung, daß das nach internationalen Anmeidung is	iträglich eingereichte sch m Anmeldezeitpunkt hind	ırlftliche Sequenzprotokoli ni ausgeht, wurde vorgelegt.	icht über den Offenbarungsgehalt der			
Die Erklärung, daß die in cor wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erfo	aßten informationen dem sci	hriftlichen Sequenzprotokoli entsprechen,			
2. Bestimmte Ansprüche hab	en sich als nicht reche	rchierbar erwiesen (slehe i	Feld I).			
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (slehe Fe	Hd II).				
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfine	dung					
X wtrd der vom Anmelder eing	ereichte Wortlaut genehi	migt.				
wurde der Wortlaut von der 8	3ehörde wie folgt festge:	letzt.				
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung						
wird der vom Anmelder einge	ereichte Wortlaut genehr	m igt.				
wurde der Wortlaut nach Re Anmelder kann der Behörde Recherchenberichts eine Ste	innerhalb eines Monats		on der Behörde festgesetzt. Der ndung dieses internationalen			
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen k	st mit der Zusammenfass	ung zu veröffentlichen: Abb.	. Nr			
wie vom Anmelder vorgesch	•		kelne der Abb.			
well der Anmelder selbst kei	ne Abbildung vorgeschla	gen hat.				
weil diese Abbildung die Erfli	ndung besser kennzeich	net.				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANIMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D17/00 C11D1/74 C11D1/825

Nach der Internationalen Patentidasstfikation (IPK) oder nach der nationalen Klasstfikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C110

Wettere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegitfle)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" JP 5202382, XP000408014 ISSN: 0009—2258 Zusammenfassung	1,2,4, 12,13
A	EP 0 034 039 A (PROCTER & GAMBLE) 19. August 1981 (1981-08-19) Seite 3, Zeile 10 -Seite 5, Zeile 2 Seite 8, Zeile 1 -Seite 10, Zeile 1 Ansprüche 1,2,4	1,5,7-9, 13
A	US 3 539 518 A (FEIGHNER GEORGE C ET AL) 10. November 1970 (1970-11-10) Spalte 2, Zeile 22 -Spalte 3, Zeile 11 Ansprüche 1-10/	1

 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden den nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet verden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
14. Januar 2000	15/03/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevolmächtigter Bediensteter Bertran Nadal, J

1

entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio	na	les Aktenzeichen
PC	þ	99/08289

C.(Fortact	ung) ALS WESENTLICH ANGESENENE UNTERLAGEN	99/00209
Kategorle°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 25 136 A (HENKEL KGAA) 3. Februar 1994 (1994-02-03) Seite 3, Zeile 21-35 Seite 4, Zeile 45-50	1-3
		·

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	. tnform on patent family members				P	PG 99/08289		
	atent document d in search repor	t -	Publication date	Patent f membe		Publication date		
EP	0034039	A	19-08-1981	JP 17 JP 40 JP 561	70949 A 89547 C 71959 B 52897 A 92646 A	17-07-1984 29-09-1993 17-11-1992 26-11-1981 08-01-1985		
US	3539518	Α	10-11-1970	NONE				
DE	4225136	Α	03-02-1994	NONE				

International Application No



PCT ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C11D 17/00, 1/74, 1/825

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/27987

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. Mai 2000 (18.05.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/08289

- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1999 (30.10.99)
- (30) Prioritätsdaten:

198 51 453.0

DE 9. November 1998 (09.11.98)

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COG-NIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]: Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖSTER, Rita [DE/DE]; Taubenstrasse 7, D-40479 Düsseldorf (DE). BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). SCHMID_Karl-Heinz [DE/DE]; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann (DE). NEUSS, Michael [DE/DE]; Sesamstrasse 2, D-50997 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: CLEAR-RINSING AGENTS FOR MACHINE DISHWASHING

١.

(54) Bezeichnung: KLARSPÜLER FÜR DAS MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLEN

(57) Abstract

The invention relates to clear-rinsing agents for machine dishwashing containing alkoxylated carboxylic acid esters, especially of the type which are produced by reacting carboxylic acid esters and alkylene oxides in the presence of calcined hydrocalcites. The invention also relates to the use of the alkoxylated carboxylic acid esters as a surfactant for producing clear-rinsing agents of this type.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen enthaltend alkoxylierte Carbonsäureester. insbesondere solche, die durch Umsetzung von Carbonsäureester und Alkylenoxiden in Gegenwart calcinierter Hydrocalcite hergestellt worden sind, sowie die Verwendung der alkoxylierten Carbonsäureester als Tensid zur Herstellung derartiger Klarspüler.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	. LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	TI	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Јарап	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen"

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen enthaltend alkoxylierte Carbonsäureester, insbesondere solche, die durch Umsetzung von Carbonsäureester und Alkylenoxiden in Gegenwart calcinierter Hydrotalcite hergestellt worden sind sowie die Verwendung der alkoxylierten Carbonsäureester als Tensid zur Herstellung derartiger Klarspüler.

An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

Um glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z.B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z.B.
Ethanol), Wasser sowie ggf. Konservierungsmittel und Duftstoffe dar. Die Aufgabe der Tenside in diesen Mitteln besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, daß es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen
kann, so daß beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder

Filme zurückbleiben (sogenannte Netzwirkung). Des weiteren haben die Tenside auch die Aufgabe, den durch Speisereste in der Geschirrspülmaschine auftretenden Schaum zu dämpfen. Da die Klarspüler meist Säuren für eine Verbesserung des Klartrockeneffekts enthalten, müssen die eingesetzten Tenside zusätzlich relativ hydrolyseunempfindlich gegenüber Säuren sein.

Für den Einsatz in Klarspülerformulierungen kommen ferner heute nur noch Rezepturbestandteile in Frage, die biologisch vollständig abbaubar, toxikologisch unbedenklich und möglichst hautfreundlich sind. Demnach müssen die in den Klarspülern eingesetzten Tenside auch diese Eigenschaften aufweisen.

Aus der EP-B1 0 197 434 (Henkel) sind Klarspüler bekannt, die als nichtionische Tenside Mischether enthalten. In der Geschirrspülmaschine wird eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien (Glas, Metall, Silber, Kunststoff, Porzellan) gereinigt. Diese Materialvielfalt muß im Klarspülgang möglichst gut benetzt werden. Klarspülerformulierungen, die als Tensidkomponente ausschließlich Mischether enthalten, erfüllen diese Anforderungen nicht oder nur in geringem Umfang, so daß der Klarspül- bzw. Trocknungseffekt insbesondere bei Kunststoffoberflächen nicht zufriedenstellend ist.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1- 19 611 999** und der internationalen Anmeldung **WO 94/13618** sind alkoxylierte Carbonsäureester bekannt, die durch homogene Katalyse in Anwesenheit von Hydroxiden und Reduktionsmitteln oder einem Co-Katalysator hergestellt werden. Gemäß den beiden Schriften können derartige Verbindungen in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln verwendet werden.

In der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A- 43 26 112** wiederum werden schwachschäumende Allzweckreiniger beschrieben, die alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Alkylglykosiden und ggf. weiteren Tensiden wie Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Fettalkoholpolyglykolether enthalten. Derartige Allzweckreiniger sind für die Reinigung von harten Oberflächen wie Klinker, Keramik-Fliesen, Emaille, PVC oder Holzfußböden gedacht. Allzweckreiniger enthalten jedoch im Unterschied zu Klarspülern stets anionische Tenside. Außerdem sollen Allzweckreiniger im Unterschied zu Klarspülern einen voluminösen Anfangsschaum aufweisen. Schließlich werden in Allzweckreinigern andere Tensidkonzentrationen

eingesetzt. Somit werden an Allzweckreiniger andere Anforderungen gestellt als an Klarspüler.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, neue ökologisch und toxikologisch einwandfreie Klarspüler bereitzustellen, die bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften mindestens gleiche Resultate liefern wie marktgängige Klarspüler und die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen enthaltend alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I),

$$R^{1}C(OAlk)_{n}OR^{2}$$
 (I)

in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest, AlkO für CH₂CH₂O, CHCH₃CH₂O und/oder CH₂CHCH₃O, n für Zahlen von 1 bis 20 und R² für einen aliphatischen Alkylrest steht.

4,,

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Klarspüler mit einem Gehalt alkoxylierten Carbonsäureestern und insbesondere in Mischung mit Mischethern, Hydroxymischethern und/oder Fettalkoholpolypropylen/polyethylenglycolethern nicht nur eine hohe ökotoxikologische Verträglichkeit aufweisen, sondern die Anforderungen an ein Markenprodukt auch im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften voll erfüllen. Insbesondere zeigen derartige Klarspüler einen hervorragenden Netzmitteleffekt und eine ausgezeichnete Schaumdämpfung.

Alkoxylierte Carbonsäureester

Alkoxylierte Carbonsäureester, die in den erfindungsgemäßen Klarspülern zwingend enthalten sind, sind aus dem Stand der Technik bekannt. So sind beispielsweise derartige alkoxylierte Carbonsäureester durch Veresterung von alkoxylierten Carbonsäuren mit Alkoholen zugänglich. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen jedoch durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, insbesondere unter Verwendung von calciniertem Hydrotalcit gemäß der

deutschen Offenlegungsschrift **DE-A- 39 14 131**, die Verbindungen mit einer eingeschränkten Homologenverteilung liefern. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung werden alkoxylierte Carbonsäureester der allgemeinen Formel (I), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen CH₂CH₂O-, CHCH₃CH₂O-und/oder CH₂-CHCH₃O-Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 3 bis 20 und R² für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Bevorzugte Acylreste leiten sich von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft ab, insbesondere von geradkettigen gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für derartige Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure. Insbesondere steht R¹CO für einen geradkettigen, geradzahligen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte Alkylreste R² leiten sich von primären, aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ab, die gesättigt und/oder ungesättigt sein können. Beispiele für geeignete Monoalkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol sowie die Hydrierungsprodukte der oben genannten Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere steht R² für einen Methylrest.

Vorzugsweise steht AlkO für einen CH₂CH₂O- Rest.

Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R¹CO für einen geradkettigen, geradzahligen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen CH₂CH₂O-Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 5 bis 15 und R² für einen Methylrest steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind mit im Durchschnitt 5, 7, 9 oder 11 Mol Ethylenoxid alkoxylierte Carbonsäuremethylester.



Sofern besonders niedrigviskose Klarspüler gewünscht werden, empfiehlt sich der Einsatz von alkoxylierten Carbonsäureestern, die sich von kurzkettigen Carbonsäuren, insbesondere solchen mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, ableiten. Hohe Reinigungsleistungen werden bei alkoxylierten Carbonsäureestern erhalten, die sich von längerkettigen Carbonsäuren, insbesondere solchen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, ableiten.

Die alkoxylierten Carbonsäureester können als alleiniges nichtionisches Tensid in den Klarspülern enthalten sein, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.%, insbesondere in Mengen von 5 bis 35 Gew.%. Bevorzugt sind die alkoxylierten Carbonsäureester jedoch in Mischung mit weiteren nichtionischen Tensiden in den Klarspülern enthalten. Typische Beispiele für weitere nichtionische Tenside, die in Betracht kommen, sind Mischether, Hydroxymischether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkyl-glucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Bevorzugt werden als weitere nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycolether, Alkyloligoglucoside, Fettsäure-Nalkyl-glucamide, Hydroxymischether und/oder Mischether.

*1

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als nichtionische Tenside Alkyl- und Alkenyloligoglykoside eingesetzt, die der Formel (II) folgen,

$$R^3O-[G]_{D} (II)$$

in der R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Ver-

teilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R³ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R³ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Eine weitere Gruppe bevorzugter weiterer nichtionischer Tenside stellen Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide dar, die der Formel (III) folgen,

in der R⁵CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxyl-

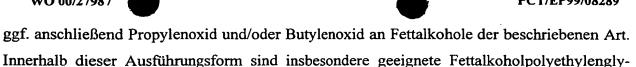


gruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 ung US 2,703,798 sowie die internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in Tens.Surf.Deterg. 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (IV) wiedergegeben werden:

Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (IV) eingesetzt, in der R⁴ für eine Alkylgruppe steht und R⁵CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C_{12/14}-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Besonders bevorzugt werden als weitere nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglykolether. Bei den Fettalkoholpolyglykolethern handelt es sich um Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen (Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid) an Fettalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Nach einer Ausführungsform handelt es sich bei den Fettalkoholpolyglykolethern um Anlagerungsaddukte von zunächst Ethylenoxid und



kol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether solche der Formel (V),

$R^6O(CH_2CH_2O)_p[MO]_mH$ (V)

in der R⁶ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen,
MO für einen Propylenoxid- und/oder einen Butylenoxidrest,
p für eine Zahl von 1 bis 15 und
m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether der Formel (V) können beispielsweise gemäß der europäischen Patentanmeldung EP-A2- 161 537 oder der deutschen Offenlegungsschriften DE- A1 39 28 602 und DE- A1- 39 28 600 hergestellt werden.

Besonders geeignete Vertreter sind solche der Formel (V), in denen R⁶ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, o für eine Zahl von 1 bis 5 und m für 0 steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von 1 bis 5 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole. Als monofunktionelle Alkohole sind die sogenannten Fettalkohole wie Capron-, Capryl-, Lauryl-, Myristyl- und Stearylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen anfallen, geeignet. Beispiele für monofunktionelle, verzweigte Alkohole sind sogenannte Oxoalkohole, die meist 2 bis 4 Methylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozeß hergestellt werden und sogenannte Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol.

Weitere geeignete Verbindungen der Formel (V) sind solche, in denen R⁶ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, o für eine Zahl von 2 bis 7 und m für eine Zahl von 3 bis 7 steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von zunächst mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und dann mit 3 bis 7 Mol Propy-

lenoxid und/oder Butylenoxid alkoxylierten monofunktionellen Alkohole der schon beschriebenen Art.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind Fettalkoholpolyglykolether enthalten, bei denen es sich um Anlagerungsprodukte von zunächst Propylenoxid und anschließend ggf. Ethylenoxid handelt. Demnach handelt es sich um Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern, die vorzugsweise der Formel (VI) folgen,

R⁷O[CH₂(CH₃)CHO]r(CH₂CH₂O)_qH (VI)

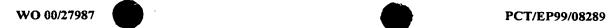
in der R⁷ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen,

r für eine Zahl von 1 bis 10 und

q für eine Zahl von 0 bis 15 steht.

Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1-43 23 252** beschrieben. Besonders bevorzugte Vertreter der Verbindungen der Formel (**VI**) sind solche, in denen R⁷ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, r für eine Zahl von 1 bis 5 und q für eine Zahl von 1 bis 6 steht. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Anlagerungsprodukte von 1 bis 5 Mol Propylenoxid und von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole, der bereits schon beschriebenen Art.

Weiterhin besonders bevorzugte weitere nichtionische Tenside sind die sogenannten Mischether. Bei den Mischethern handelt es sich um Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, die durch anschließende Umsetzung mit einem Alkylchlorid in Gegenwart von Basen endgruppenverschlossen werden. Insbesondere geeignete Mischether sind solche, die durch Endgruppenverschluß mit einem Alkylhalogenid mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen der Fettalkoholpolyglykolether der Formel (V) und/oder (VI) hergestellt worden sind. Typische Beispiele sind Mischether auf Basis eines technischen $C_{12/18}$ - bzw. $C_{12/14}$ -Kokosalkoholrestes, an den 5 bis 10 Mol Ethylenoxid angelagert worden sind und die mit einer Methylgruppe oder mit einer Butylgruppe endgruppenverschlossen worden sind, beispielsweise Dehypon^(R) LS-54, LS-104, LT-54, LS-104, LS-531, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG).



Weitere insbesondere bevorzugte nichtionische Tenside sind sogenannte Hydroxymischether, die durch Umsetzung von 1,2 Epoxyalkanen mit ein-, zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, die alkoxyliert waren, hergestellt worden sind. Bevorzugte Hydroxymischether folgen der Formel (VII),

$R^8O[CH_2CH_3)O]_x(CH_2CHR^9O)_y[CH_2CH(OH)R^{10}]_z$ (VII)

in der R⁸ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 4 bis 18 C-Atomen,
R⁹ für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest,
R¹⁰ für einen Alkylrest mit 2 bis 22 C-Atomen,
x für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10,
y für eine Zahl von 1 bis 30 und
z für die Zahl 1 steht

Hydroxymischether der Formel (VII) sind literaturbekannt und werden beispielsweise in der internationalen Anmeldung WO 96/12001 beschrieben. Sie werden hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen ($R^{10}CHOCH_2$) mit einwertigen Alkoholen, die alkoxyliert worden sind. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxylaten von einwertigen Alkoholen (z = 1) der Formel R^8 -OH ableiten. Geeignete Beispiele für Alkohole sind schon im Zusammenhang mit den Fettalkoholpolyglykolethern beschrieben worden.

Die Alkohole werden in Form ihrer Alkoxylate eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid auf bekannte Weise hergestellt werden. Bevorzugt werden Alkoxylate von Alkoholen eingesetzt, die mit 10 bis 25 Mol Ethylenoxid (R^9 = Wasserstoff, x = 0, y = 10 bis 25) oder mit 1 bis 3 Mol Propylenoxid und anschließend mit 10 bis 25 Mol Ethylenoxid (R^9 = Wasserstoff, x = 1 bis 3, y = 10 bis 25) alkoxyliert worden sind.

Ganz besonders geeignete Hydroxymischether der Formel (VII) sind solche, in der R⁸ für einen gesättigten geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R⁹ für Wasserstoff, R¹⁰ für einen gesättigten geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen, x für 0 oder für Zahlen von

1 bis 3 und y für Zahlen von 10 bis 25 und z für die Zahl 1 steht. Derartige Hydroxymischether werden in der **DE-A1-37 23 323** genau beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Klarspüler können die alkoxylierten Carbonsäureester und die weiteren nichtionischen Tenside, insbesondere die Mischether, Hydroxymischether und die Fettal-koholpolyglykolether in einem Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 80:20, insbesondere von 30:70 bis 40:60 enthalten. Das Gewichtsverhältnis der weiteren nichtionischen Tenside untereinander ist weniger kritisch.

Die erfindungsgemäßen Klarspülformulierungen enthalten außer den schon beschriebenen Tensiden als wichtigste Zusatzstoffe ein- und/oder mehrwertige Carbonsäuren, vorzugsweise Hydroxycarbonsäuren. Typische Beispiele sind Äpfelsäure (Monohydroxybernsteinsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure), gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure (Hexan-Pentahydroxy-1-Carbonsäure), vorzugsweise jedoch wasserfreie Citronensäure. Sie können in Mengen von etwa 1 bis 50, vorzugsweise von etwa 5 bis 30 Gew.-% in den Klarspülmitteln eingesetzt werden. Als weitere Zusatzstoffe kommen vor allem Farb- und Duftstoffe sowie Konservierungsmittel in Frage, vorzugsweise jeweils in Mengen von 0 bis zu 1 Gew.%. Falls gewünscht können zusätzlich Lösungsvermittler bzw. Hydrotrope in den Klarspülern enthalten sein. Als Lösungsvermittler empfiehlt sich Cumolsulfonat in Mengen von 0 bis 25, insbesondere von 0,2 bis 15 Gew % - berechnet als Aktivsubstanzgehalt. Als Hydrotrope empfehlen sich Ethanol und/oder Isopropanol in Mengen von 0 bis 25 Gew.%. Der ad 100 Gew.% fehlende Rest ist Wasser.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Klarspüler enthalten ökotoxikologisch besonders verträgliche Inhaltsstoffe, zeigen ein ausgezeichnetes Netzvermögen gegenüber unterschiedlichsten Materialien sowie hervorragendes Schaumdämpfungsverhalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von alkoxylierten Carbonsäureestern als Tensid zur Herstellung von Klarspülern für das maschinelle Geschirrspülen.

Die verwendeten alkoxylierten Carbonsäureester zeigen in Wasser eine exzellente Löslichkeit, ohne eine Gelphase zu durchlaufen. Die Klarspüler können sowohl im Haushaltsbereich als auch im institutionellen Bereich eingesetzt werden.

Beispiele

Es wurden Klarspüler gemäß den in Tabelle 1 gegebenen Zusammensetzungen (Gew.% bezogen auf Aktivsubstanz) hergestellt und hinsichtlich Klarspüleffekt bewertet. Der Klarspüleffekt wurde visuell bestimmt anhand der Anzahl der Kalkflecken, die an Gläser, Bestecke und Teller beobachtet wurden, nachdem die Gläser, Bestecke und Teller in einer handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine bei 65 °C gereinigt worden waren. Die Haushaltsgeschirrspülmaschine war mit den erfindungsgemäßen Klarspülern bzw. mit einer Vergleichsformulierung (= Standard) gefüllt.

Sofern mindestens 4 von 5 Personen eine geringere Anzahl an Kalkflecken visuell beurteilten, wurde der Klarspüleffekt als "besser als Standard" beurteilt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Klarspülformulierungen

Inhaltsstoffe	Standard	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4
C _{8/18} CO(EO) ₁₀ CH ₃ ^a	-	15	2,0	5,0	5,0
Hydroxymischether ^b	-	-	5,0	10,0	-
C _{12/14} -FA+5EO+4PO ^c	15,0	-	8,0	-	10,0
Cumolsulfonat	8,0	5,0	3,0	2,0	5,0
Citronensäure	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
		ad 10	00 Gew.% W	asser	<u> </u>
Klarspüleffekt	+	besser als	besser als	besser als	besser als
		Standard	Standard	Standard	Standard

 $^{^{3}}$ C_{8/18}CO(EO)₁₀CH₃ = C_{8/18}-Fettsäuremethylester ethoxyliert mit 10 Mol Ethylenoxid (EO)

^b Hydroxymischether = $C_{8/10}$. Alkoholschnitt +1PO+22EO, epoxidiert mit α -Decenepoxid

^c C_{12/14}-FA+5EO-4PO= C_{12/14}-Alkoholschnitt, ethoxyliert mit 5 Mol EO und 4 Mol Propylenoxid (PO)

Patentansp rüche

1. Klarspüler für maschinelles Geschirrspülen enthaltend alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I),

$$R^{1}C(OAlk)_{n}OR^{2}$$
 (I)

in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest, AlkO für CH₂CH₂O, CHCH₃CH₂ und/oder CH₂CHCH₃O, n für Zahlen von 1 bis 20 und R² für einen aliphatischen Alkylrest steht.

- 2. Klarspüler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten sind, in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen CH2CH2O-Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 5 bis 15 und R² für einen Methylrest steht.
- Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten sind, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkylenoxiden in Gegenwart calciniertem Hydrotalcits hergestellt worden
 sind.
- 4. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die alkoxylierten Carbonsäureester in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.% enthalten sind.
- 5. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkoxylierten Carbonsäureester in Mischung mit weiteren nichtionischen Tensiden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Fettalkoholpolyglycolether, Alkyloligoglucoside, Fettsäure-N-alkyl-glucamide, Hydroxymischether und/oder Mischether, enthalten sind.
- 6. Klarspüler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Alkylpolyglykosiden der Formel (II),

 $R^3O-[G]_D$ (II)

in der R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, enthalten sind.

7. Klarspüler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (III),

in der R⁵CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht, enthalten sind.

8. Klarspüler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylen- bzw. polybutylenglykolether der Formel (V),

$R^6O(CH_2CH_2O)_p[MO]_mH$ (V)

in der R⁶ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, MO für einen Propylenoxid- und/oder Butylenoxidrest, p für eine Zahl von 1 bis 15 und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht, enthalten sind.

9. Klarspüler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern der Formel (VI),

$R^7O[CH_2(CH_3)CHO]r(CH_2CH_2O)_qH \quad (VI)$

in der R⁷ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, r für eine Zahl von 1 bis 10 und q für eine Zahl von 0 bis 15 steht, enthalten sind.

10. Klarspüler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß alkoxylierte Carbonsäureester in Mischung mit Hydroxymischether der Formel (VII),

$R^8O[CH_2CH(CH_3)O]_x(CH_2CHR^9O)_y[CH_2CH(OH)R^{10}]_z$ (VII)

in der R⁸ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 4 bis 18 C-Atomen, R⁹ für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, R¹⁰ für einen Alkylrest mit 2 bis 22 C-Atomen, x für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, y für eine Zahl von 1 bis 30 und z für die Zahl 1 steht, enthalten sind.

- 11. Klarspüler nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die alkoxylierten Carbonsäureester und die weiteren nichtionischen Tenside in einem Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 80:20 enthalten sind.
- 12. Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie einund/oder mehrwertige Carbonsäuren, vorzugsweise Citronensäure, in Mengen von 1 bis 50 Gew.% enthalten.
- 13. Verwendung von alkoxylierten Carbonsäureestern der Formel (I) als Tensid zur Herstellung von Klarspülern für das maschinelle Geschirrspülen.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D1/74 C11D1/825

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system to lowed by classification symbols) IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" JP 5202382, XP000408014 ISSN: 0009-2258 abstract	1,2,4, 12,13
EP 0 034 039 A (PROCTER & GAMBLE) 19 August 1981 (1981-08-19) page 3, line 10 -page 5, line 2 page 8, line 1 -page 10, line 1 claims 1,2,4	1,5,7-9, 13
US 3 539 518 A (FEIGHNER GEORGE C ET AL) 10 November 1970 (1970-11-10) column 2, line 22 -column 3, line 11 claims 1-10 -/	1
	"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" JP 5202382, XP000408014 ISSN: 0009-2258 abstract EP 0 034 039 A (PROCTER & GAMBLE) 19 August 1981 (1981-08-19) page 3, line 10 -page 5, line 2 page 8, line 1 -page 10, line 1 claims 1,2,4 US 3 539 518 A (FEIGHNER GEORGE C ET AL) 10 November 1970 (1970-11-10) column 2, line 22 -column 3, line 11 claims 1-10

Further documents are fieted in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is other to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention." A document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person sidled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search 14 January 2000	Date of mailing of the international search report 15/03/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijewijk Tel. (431-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fac (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bertran Nadal, J

1

onal Application No PCT/EP 99/08289

untion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.					
DE 42 25 136 A (HENKEL KGAA) 3 February 1994 (1994-02-03) page 3, line 21-35 page 4, line 45-50	1-3				

INTERNATIONAL SEAR REPORT

information on patent family members

i	trate.	Application No
	PCT/EP	99/08289

Patent document cited in search report		t	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 00340	39	A	19-08-1981	CA 1:	170949	Α	17-07-1984
				JP 17	789547	С	29-09-1993
					071959	В	17-11-1992
					152897	Α	26-11-1981
					492646	A	08-01-1985
US 35395	18	Α	10-11-1970	NONE			
DE 42251	36	Α	03-02-1994	NONE			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 7 C11D17/00 C11D1/74 C11D1/74 C11D1/825 Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete tallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evit, verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anapruch Nr. X "CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES,US,AMERICAN 1,2,4, CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" 12,13 JP 5202382, XP000408014 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung A EP 0 034 039 A (PROCTER & GAMBLE) 1,5,7-9, 19. August 1981 (1981-08-19) Seite 3, Zeile 10 -Seite 5, Zeile 2 Seite 8, Zeile 1 -Seite 10, Zeile 1 Ansprüche 1,2,4 US 3 539 518 A (FEIGHNER GEORGE C ET AL) A 1 10. November 1970 (1970-11-10) Spalte 2, Zeile 22 -Spalte 3, Zeile 11 Ansprüche 1-10 Weitere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie X entnehmen T Spittere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, eondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugnundellegenden Prinzipe oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen jet "E" åtteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von beeonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderlecher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft er-scheinen zu laseen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werde soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffenflichung von beeonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist eine Gericht die aus en mittel eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussteltung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Armeidedatum, aber nach dem beanepruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffenklichung, die Mitglied dereelben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der Internationalen Recherchs Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 14. Januar 2000 15/03/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäieches Patentamt, P.B. 5818 Patentisan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+91-70) 940-2040, Tx. 91 651 epo ni, Facc (+91-70) 940-9016

Bertran Nadal, J

	Ing) ALS WESENTLICH ANGESENENE UNTERLAGEN	Betr. Anspruch Nr.
(ategorie°	Bezeichnung der Veröftentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	cou. Maprocii Nt.
	DE 42 25 136 A (HENKEL KGAA) 3. Februar 1994 (1994-02-03) Seite 3, Zeile 21-35 Seite 4, Zeile 45-50	1-3
		·

1

INTERNATIONALER REMERCHENBERICHT

Angeben zu Veröffentlichungen, die zur eelben Patentfamilie gehören

Inter Aktenzeichen
PCT/EP 99/08289

im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentiamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP	0034039	A	19-08-1981	CA 1170949 A JP 1789547 C JP 4071959 B JP 56152897 A US 4492646 A	17-07-1984 29-09-1993 17-11-1992 26-11-1981 08-01-1985
US	3539518	Α	10-11-1970	KEINE	
DE	4225136	Α	03-02-1994	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)